

Bx

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2854908号

(45) 発行日 平成11年(1999) 2月10日

(24) 登録日 平成10年(1998)11月20日

(51) Int. Cl.⁴
C 0 9 B 25/00

識別記号

P I
C 0 9 B 25/00

D

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平2-11804
(22) 出願日 平成2年(1990) 1月23日
(65) 公開番号 特開平3-217459
(43) 公開日 平成3年(1991) 9月25日
審査請求日 平成8年(1996) 8月7日

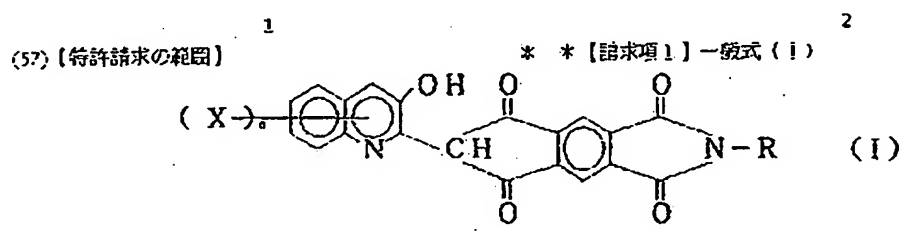
(73) 特許権者 999999999
三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
(72) 発明者 小木 曾 卓
神奈川県横浜市戸塚区平戸3-42-7
(72) 発明者 赤堀 宏行
神奈川県横浜市港南区南町2-47
(72) 発明者 三沢 伝美
神奈川県横浜市栄区飯島町2882
(72) 発明者 伊藤 尚登
神奈川県横浜市栄区飯島町2882

審査官 唐木 以知良

(56) 参考文献 特開 昭51-103131 (J P, A)
特開 昭52-10330 (J P, A)
特開 平2-18460 (J P, A)

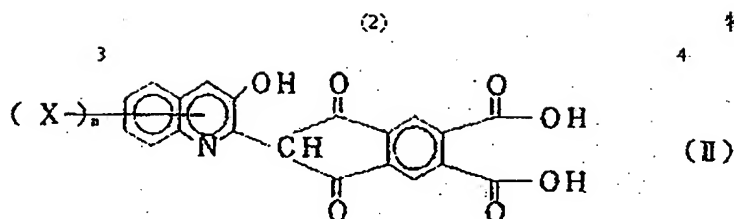
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イミド化合物の製造方法



(式 (I) 中、Xはハロゲン原子、メチル基、メトキシ基を表わし、nは0または1を表わし、Rは置換または無置換のアルキル基、アリール基、複素環基を表わ

す。) 15 一般式 (II)
て示される化合物を製造するに際して、



(式(II)中、X、nは式(i)のX、nと同一の意味を表わす。)

で示されるジカルボン酸と

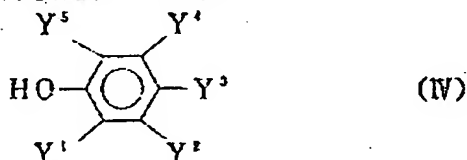
一般式(III)・

$R-NH_2$

(III)

(式(III)中、Rは式(i)中のRと同一の意味を表わす。)

で示されるアミンを一般式(IV)



(式(IV)中、Y¹、Y²、Y³、Y⁴、Y⁵は水素原子、置換ま

または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を表わす。)

10 で示されるフェノール誘導体を溶媒として、150~170°Cで加熱反応させることを特徴とする式(i)で表わされる化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

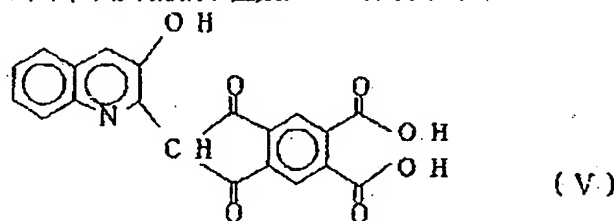
【産業上の利用分野】

本発明は、顔料、染料、カラー液晶用および偏光板用材料として用いられるイミド型の黄褐色の二色性色素の新規な製造法に関するものである。

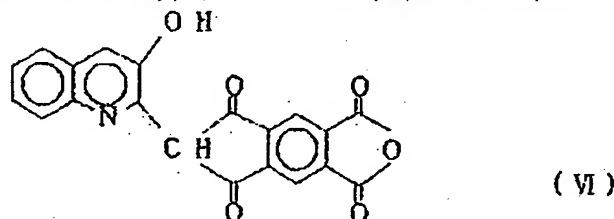
【従来の技術】

従来、一般式(i)のような黄褐色のキノフタロン系色素が知られているが、これは、例えばその原料とし

て、式(V)



で示されるキノフタロン-ジカルボン酸、あるいはその30%の酸無水物である式(VI)



で示される化合物と、式(III)

$R-NH_2$

(III) 40

(式(III)中、Rは置換または無置換アルキル基、アリール基、複素環基を表わす。)

で示される化合物を加熱反応することにより得ることができる(特開昭52-19341、特開昭52-19342、特開昭52-270564)。

この場合、酸無水物(VI)は、大気中の水分で容易に分解して、ジカルボン酸(V)式との混合物となっている。

しかるに、従来の方法では、式(V)で示されるジカルボン酸と式(III)で示されるアミンよりイミドを

択的に合成することは出来ず、前記特開昭に記載される方法では、純度よく、目的のイミド化合物を得ることはできなかった。

そのため、式(V)又は式(VI)を中間体として製造した式(i)の化合物を樹脂に混合した時は透明の樹脂成型物が得られない。又、液晶用二色性色素あるいは偏光板用二色性色素とした時は、不純物により二色比が著しく低下するという欠点があり、工業的には採用出来る方法ではなかった。

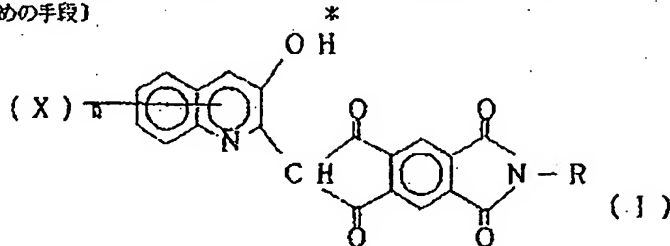
【発明が解決しようとする課題】

50 本発明の目的は、キノフタロン-ジカルボン酸系の中間体を原料として、純度よく、目的の二色性色素イミド

化合物を得る製造方法を提供するところにある。

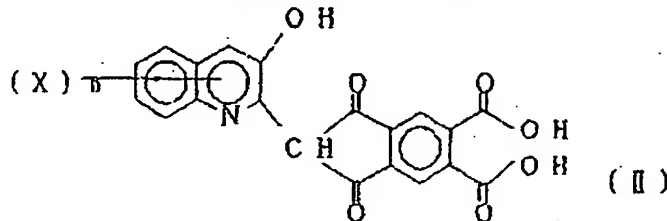
【課題を解決するための手段】

* 本発明は、一般式 (I)



(式 (I) 中、X はハロゲン原子、メチル基、メトキシ基を表わし、n は 0 または 1 を表わし、R は置換または無置換のアルキル基、アリール基、複素環基を表わす。)

で示される化合物を製造するに際して、
一般式 (II)



(式 (II) 中、X、n は式 (I) の X、n と同一の意味を表わす。)

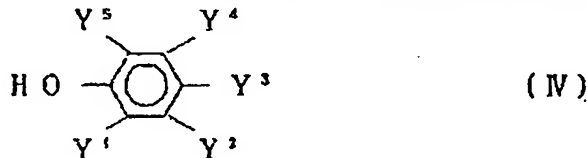
で示されるジカルボン酸と
一般式 (III)

★ R-NH₂

(III)

(式 (III) 中、R は式 (I) 中の R と同一の意味を表わす。)

★ で示されるアミンを一般式 (IV)



(式 (IV) 中、Y¹、Y²、Y³、Y⁴、Y⁵ は水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を表わす。)

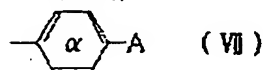
で示されるフェノール誘導体を溶媒として、100~170℃で加熱反応させることを特徴とする式 (I) で表わされる化合物を製造方法である。

式 (II) 中、X で表わされるキノリン環に置換してもよいハロゲン原子はフッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

式 (III) 中、R で示される置換または無置換のアルキル基の例としては、炭素数 1~20 の直鎖又は分岐の炭化水素基：メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、

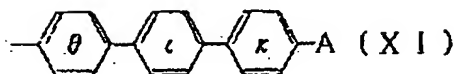
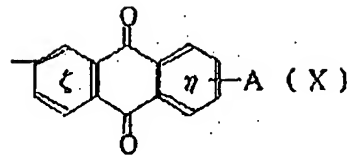
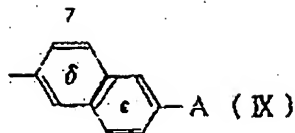
☆ 基、メトキシブチル基、フェノキシエチル基などの直鎖又は分岐の炭素数 1~30 のアルコキシアルキル基；クロルメチル基、クロルエチル基、クロルブチル基、フロロメチル基、フロロエチル基、ブロムメチル基、ブロムエチル基、ブロムブチル基、ヨウ化メチル基、ヨウ化エチル基、ヨウ化ブチル基などの炭素数 1~20 のハロゲンアルキル基；トリフロロメチル基、トリクロロメチル基、ジブロムメチル基、ペンタフロロエチル基、ヘプタフロロプロピル基などのパーハロゲンアルキル基；ベンジル基、フェニルエチル基などのアリール基などが挙げられる。

置換または無置換のアリール基の例としては、下記一般式 (VII)、(VIII)、(IX)、(X) および (XI)



(4)

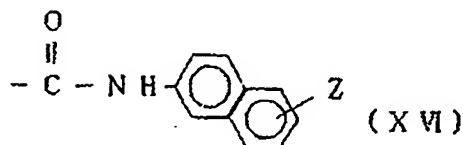
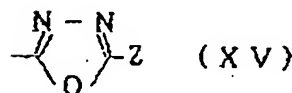
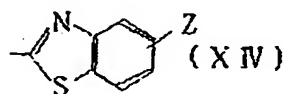
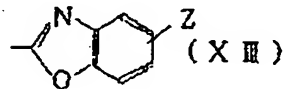
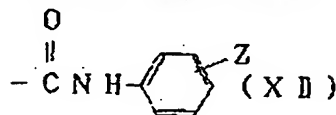
8



で示される基が挙げられる。

式 (VII) ~ (XI) において、 $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon, \eta, \theta, \iota$ および κ は、ハロゲン原子；メチル基、エチル基、イソプロピル基などの直鎖又は分枝又は環状の総炭素数 1~4 の炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などの直鎖又は分枝の*

* 総炭素数 1~6 のアルコキシ基などで置換されてもよい。又、A は水素原子；ハロゲン原子；メチル基、エチル基、シクロヘキシル基などの直鎖又は分枝又は環状の総炭素数 1~20 の炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、フェニルメトキシ基などの直鎖または分枝の総炭素数 1~30 のアルコキシ基；フェノキシ基などの総炭素数 1~22 のアリールオキシ基あるいは、下記一般式 (XI I)、(XIII)、(XIV)、(XV) および (XVI) で表わされる置換基を示す。

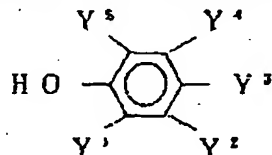


(式 (XII) ~ (XVI) の Z は水素原子；ハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの分枝又は直鎖の総炭素数 1~20 の炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基など分枝又は直鎖の総炭素数 1~10 のアルコキシ基；フェニル基、ナフチル基などのアリール基；フェノキシ基などの総炭素数 1~14 のアリールオキシ基；アセトキシ基などのカ※

※ ルボキシ基；クロロメチル基、クロロエチル基などの炭素数 1~2 のハロゲンアルキル基；トリフロロメチル基などのパーハロゲンアルキル基；ベンジル基、フェニルエチル基などの総炭素数 1~20 のアラルキル基を示す。

置換または無置換の複素環基の例としては、チオフェン、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、フラン、ピロール、キノリン、ピリジン、メチルピリジンなどの置換又は無置換の複素環基が挙げられる。

式 (I) で示されるイミド化合物を製造するに際して、使用する溶媒は、式 (IV)



(式 (IV) 中、 Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5 は水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を表す。)

で示されるフェノール誘導体である。

式 (IV) 中、置換または無置換のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの直鎖又は分枝の総炭素数 1~4 の炭化水素基；クロロ

メチル基、クロロエチル基、フロロメチル基、フロロエチル基、ブロムメチル基、ブロムエチル基、ヨウ化メチル基、ヨウ化エチル基などの炭素数 1~2 のハロゲンアルキル基；トリフロロメチル基、トリクロロメチル基、ジブロムメチル基、ペンタクロロエチル基などのパーハロゲンアルキル基；ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられる。

置換または無置換のアルコキシ基の例としては、メト

キシ基、エトキシ基、プロポキシ基のような炭素数1～3の分枝又は直鎖の炭化水素オキシ基；クロロメトキシ基のようなハロゲンアルコキシ基などが挙げられる。

置換又は無置換のアルコキシカルボニル基の例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基のような炭素数1～4の分枝又は直鎖の炭化水素オキシカルボニル基；クロロメトキシカルボニル基のようなハロゲンアルコキシカルボニル基などが挙げられる。

ハロゲン原子の例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

使用する溶媒の量は、前述の式(II)で示されるジカルボン酸1重量部に対して1～10重量部であり、工業的には5～20重量部が好ましい。

式(I)で示されるイミド化合物を製造するに際して、溶媒を加熱する温度は工業的には100～170℃が好ましい。又、式(II)で表わされるジカルボン酸と式(II')で表わされるアミンはほぼ当量使用する。さらに、必要に応じてキノリン、イソキノリン、ピリジンな*

*との触媒を添加してもよい。

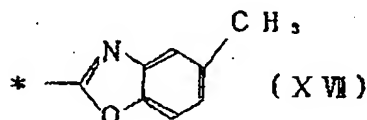
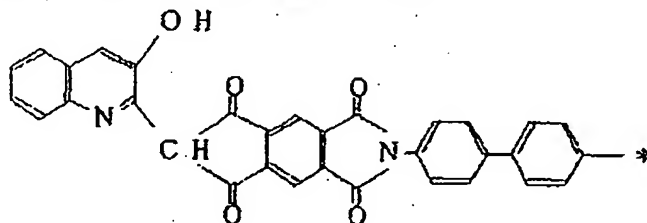
以下、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものでないことはいうまでもない。

〔実施例〕

実施例1

3'-ヒドロキシキノフタロン-5,6-ジカルボン酸377重量部と4-アミノ-4'-(5-メチルベンゾオキサゾリル)ビフェニル301重量部をイソキノリン130重量部、メタクレゾール3600重量部中で150℃に加熱して反応させ、析出した結晶を濾過温度160℃にて濾別し、メタクレゾール720重量部、メタノール6000重量部で洗浄、乾燥した。こうして得られた化合物を(甲)とする。

また、3'-ヒドロキシキノフタロン-5,6-ジカルボン酸無水物を原料として特開昭62-270664に記載された製造法、すなわちN-メチルピロリドンを経過して加熱還流する方法を用いて得られるイミド化合物(下式(XVII))



と前記化合物(甲)の赤外線吸収スペクトルの比較を行った結果、双方のスペクトルピーク値が一致することを確認した(表1)。

表1 赤外線吸収スペクトル

	対応するピーク(cm^{-1})		
化合物(甲)	1780	1722	1648
化合物(XVII)	1779	1721	1647

赤外線吸収スペクトルピーク 1780cm^{-1} はイミド基の吸収を示している。

また、表2に示すように化合物(甲)の元素分析値は化合物(XVII)の計算値とよく一致している。

表2 元素分析値

	C(%)	H(%)	N(%)
計算値	73.21	3.75	9.49
実測値	72.98	3.71	9.42

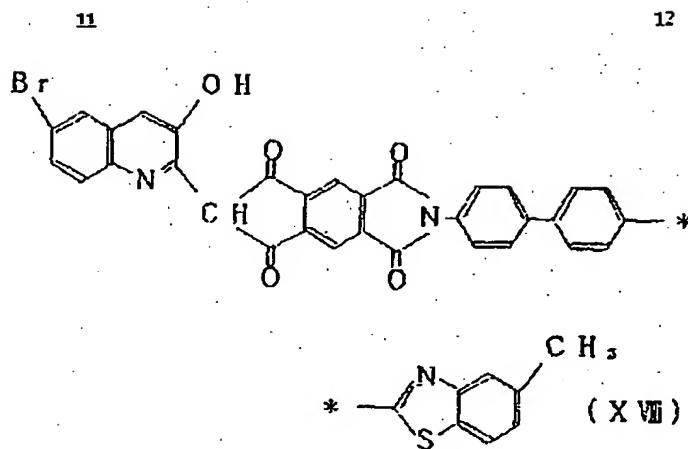
表1および表2の結果より、化合物(甲)は、式(XVII)のイミド化合物であることを確認した。

なお、化合物(甲)の収率は95%、液体クロマトグラフによる純度は98%であった。

実施例2

3'-ヒドロキシ-6'-プロモキノフタロン-5,6-ジカルボン酸456重量部と4-アミノ-4'-(5-メチルベンゾオキサゾリル)ビフェニル301重量部をイソキノリン130重量部、o-クロロフェノール900重量部中で160℃に加熱して反応させ、析出した結晶を濾過温度130℃にて濾別し、o-クロロフェノール90重量部、メタノール700重量部で洗浄、乾燥し、式(XVIII)の化合物を得

た。



得られた化合物の元素分析値を表3に示す。

表3 元素分析値

	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)	Br(%)
計算値	64.83	2.79	5.82	4.44	11.06
実測値	64.77	2.72	5.60	4.28	10.99

*%であった。

実施例3~9

表4に示すモノ置換アミンと下記一般式(XIX)のジカルボン酸誘導体を用いて、各種溶剤中で反応を行い、相当する式(I)のイミド化合物を得た。

20 イミド化反応物の確認は、元素分析で行った。その結果を表5に示す。

また、式(XVIII)の化合物の収率は94%、純度は98%*

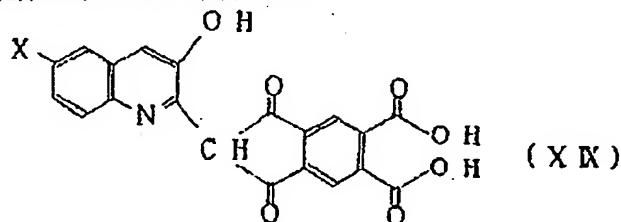
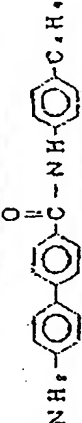
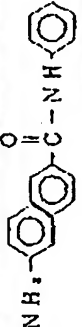
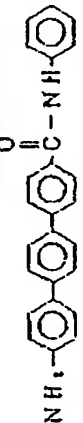
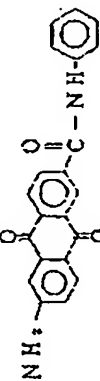

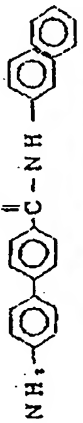
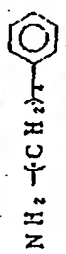


表4

実施例 のX	ア	ソ	溶媒	反応温度(℃)	収率(%)
3	H		m-クレゾール	130	88
4	H		o-クレゾール	150	86
5	CH ₃		m-クレゾール	130	87
6	H		エチルフェニール	150	90
7	C ₂		o-クロロフェニール	170	92
8	I		o-クレゾール	150	88
9	F		エチルフェニール	150	83

15
表 5 元素分析値

	(上段 計算値 下段 理論値)		
	C(%)	H(%)	N(%)
実施例 3	75.32	4.56	6.13
	75.23	4.47	6.08
" 4	73.63	3.51	6.96
	73.41	3.38	6.84
" 5	76.78	4.06	5.84
	76.62	4.02	5.77
" 6	70.69	3.25	5.89
	70.65	3.19	5.80
" 7	69.72	3.07	8.13
	69.65	2.88	7.93
" 8	64.11	3.00	5.22

(3)

特許 2 8 5 4 9 0 8

16

*

	(上段 計算値 下段 理論値)		
	C(%)	H(%)	N(%)
	63.06	2.93	5.04
" 9	68.05	4.85	6.42
	68.00	4.83	6.31

【発明の効果】

19 本発明の方法は、キノフタロン系ジカルボン酸を原料としてイミド化合物を合成し、かつ、従来の方法で製造した二色性色素以上の高純度色素を得ることが出来る点において優れた製造方法である。

*

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁴, DB名)

C09B 25/00

CA (STN)

WPIDS (STN)

REGISTRY (STN)